

1-6-  
\$6-

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of  
the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2000 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

02616164    \*\*Image available\*\*  
SUPERCONDUCTIVE CERAMIC

PUB. NO.: 63-233064 [JP 63233064 A]  
PUBLISHED: September 28, 1988 (19880928)  
INVENTOR(s): YAMAZAKI SHUNPEI  
APPLICANT(s): SEMICONDUCTOR ENERGY LAB CO LTD [470730] (A Japanese Company  
or Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 62-067031 [JP 8767031]  
FILED: March 20, 1987 (19870320)  
INTL CLASS: [4] C04B-035/00; C01G-003/00; H01B-012/00  
JAPIO CLASS: 13.3 (INORGANIC CHEMISTRY -- Ceramics Industry); 13.2  
(INORGANIC CHEMISTRY -- Inorganic Compounds); 41.5 (MATERIALS  
-- Electric Wires & Cables)  
JAPIO KEYWORD: R006 (SUPERCONDUCTIVITY)  
JOURNAL: Section: C, Section No. 562, Vol. 13, No. 29, Pg. 70, January  
23, 1989 (19890123)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtained a K (sub 2) NiF (sub 4) type superconductive ceramic exhibiting K (sub 2) NiF (sub 4) type superconductivity, by containing a Y group element and an other lanthanoid lement, a IIa group element of the periodic table, and an oxide of Cu in a proportion defined by the general ormula, by a simple process.

CONSTITUTION: -- The superconductive ceramic of this invention is formed of starting materials orresponding to the proportion expressed by the general formula (wherein (x), (x') are 0.01-0.3; (y), (y') are 1:3-2:2; (z), (z') are 2-4.5; A is a kind of element selected from the Y group; B and B' are plural elements selected from elements of the IIa group). The above described Y group comprises Y, Ga, Yb, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu, and Sc. The above described IIa group comprises Ra, Ba, Sr, Ca, Mg, and Be.

1059 231799

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-233064

|              |       |         |                        |
|--------------|-------|---------|------------------------|
| ⑬ Int. Cl. 4 | 識別記号  | 庁内整理番号  | ⑭ 公開 昭和63年(1988) 9月28日 |
| C 04 B 35/00 | Z A A | 7412-4G |                        |
| C 01 G 3/00  | Z A A | 7202-4G |                        |
| H 01 B 12/00 | Z A A | 7227-5E | 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)  |

⑮ 発明の名称 超電導セラミックス

⑯ 特 願 昭62-67031

⑰ 出 願 昭62(1987) 3月20日

⑱ 発 明 者 山 崎 舜 平 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半導体エネルギー研究所内

⑲ 出 願 人 株式会社 半導体エネ ルギー研究所 神奈川県厚木市長谷398番地

明 細 書

1. 発明の名称

超電導セラミックス

2. 特許請求の範囲

$(A_{1-x} B_x) y CuO_z \cdot (A_{1-x'} B'_{x'}) y' CuO_{z'}$ ,  $x, x' = 0.01 \sim 0.3$ ,  $y, y' = 1.3 \sim 2.2$ ,  $z, z' = 2.0 \sim 4.5$  を有し、A は Y (イットリウム), Ga (ガリウム), Yb (イッテルビウム), Eu (ユーロピウム), Tb (テルビウム), Dy (ジスプロシウム), Ho (ホルミウム), Er (エルビウム), Tm (ツリウム), Lu (ルテチウム), Sc (スカンジウム) およびその他のランタノイドより選ばれた1種類の元素よりなり、B および B' は Ra (ラジウム), Ba (バリウム), Sr (ストロンチウム), Ca (カルシウム), Mg (マグネシウム), Be (ベリリウム) より選ばれた少なくとも2種類の材料の元素よりなる超電導性を有するセラミックス材料であることを特徴とする超電導セラミックス。

3. 発明の詳細な説明

「発明の利用分野」

本発明は酸化物セラミック系超電導材料に関する。

本発明は  $K_x Ni F_x$  型の超電導を呈する材料に関する。

「従来の技術」

従来、超電子材料は、水銀、鉛等の元素、NbN, Nb<sub>3</sub>Ge, Nb<sub>3</sub>Ga 等の合金または Nb<sub>3</sub>(Al<sub>0.8</sub>Ge<sub>0.2</sub>) 等の三元系化合物よりなる金属材料が用いられている。しかしこれらの Tc (超電導臨界温度) オンセットは 25K までであった。

他方、近年、セラミック系の超電導材料が注目されている。この材料は最初 IBM のチューリッヒ研究所より Ba-La-Cu-O (バラクオ) 系酸化物高温超電導体として報告され、さらに LSCO (第二銅酸-ランタン-ストロンチウム) として知られてきた。これらは  $(A_{1-x} B_x) y CuO_z$  における A, B としてそれぞれ1種類の元素を用いるのみであるため、Tc オンセットが 30K しか得られなかった。

「従来の問題点」

しかし、これら酸化物セラミックスの超電導の可能性はペルブスカイト型の構造を利用しているもので、そのTcも30Kがその限界であった。

このため、このTcをさらに高くし、望むべくは液体窒素温度(77K)またはそれ以上で動作せしめることが強く求められていた。

#### 「問題を解決すべき手段」

本発明は、かかる高温で超電導を呈するべく、 $K_2NiF_6$ 型を構成すべき素材を探し求めた。その結果、Tcオンセットも50~107Kにまで向上させ得ることが明らかになった。

本発明の超電導性セラミックスは $(A_{1-x}Bx)yCuO_z$   $x=0.01\sim0.3$ ,  $y=1.3\sim2.2$ ,  $z=2.0\sim4.5$ で一般的に示し得るものである。Aはイットリウム族より選ばれた元素およびその他のランタノイドより選ばれた元素のうちの1種類を用いている。イットリウム族とは理化学辞典(岩波書店1963年4月1日発行)によれば、Y(イットリウム), Ga(ガリウム), Yb(イッテルビウム), Eu(ユーロピウム), Tb(テルビウム), Dy(ジスプ

プシウム), Ho(ホルミウム), Er(エルビウム), Tm(ツリウム), Lu(ルテチウム), Sc(スカンジウム)およびその他のランタノイドを用いる。

またB, B'はBa(ラジウム), Ba(バリウム), Sr(ストロンチウム), Ca(カルシウム), Mg(マグネシウム), Be(ベリリウム)より選ばれた元素のうち少なくとも2種類を用いている。

本発明は銅を層構造とせしめ、これを1分子内で1層またはそれを対称構造の2層構造とし、この層の最外核電子の電子の軌道により超電導を呈せしめ得るモデルを前提としている。このため、 $K_2NiF_6$ 構造またはそれを変形した2層ペルブスカイト構造を前提としている。

かかる構造においては、銅の6ヶの原子をより層構造とせしめ、この層をキャリアが移動しやすくするため、本発明構造における $(A_{1-x}Bx)yCuO_z$ におけるA, Bの選ばれる元素が重要である。特にAの元素をイットリウム族の元素またはランタノイドの元素、一般には元素用周期律表Ⅲaの族である。本発明は、その元素のうちの1種類を

用いている。さらに本発明はB, B'として元素周期律表におけるⅡa族であるRa(ラジウム), Ba(バリウム), Sr(ストロンチウム), Ca(カルシウム), Mg(マグネシウム), Be(ベリリウム)より選ばれた元素のうちの少なくとも2種類を用いている。かくすることにより、A, B, B'に対し、単に1つのみの元素を用いるこれまでの構造に比べて、多結晶を呈する1つの結晶粒を大きくでき、ひいてはその結晶粒界でのバリアをより消失させ得る構成とせしめた。その結果、Tcオンセットをさらに高くさせ得る。そしてその理想は単結晶構造である。

本発明は出発材料の酸化物または炭酸化物を混合し、一度加圧して、出発材料の酸化物または炭酸化物により $(A_{1-x}Bx)yCuO_z \cdot (A_{1-x'}B'x')y'CuO_{z'}$ 型の分子を作り得る。

さらにこれを微粉末化し、再び加圧してタブレット化し、本焼成をする工程を有せしめている。

#### 「作用」

本発明の $K_2NiF_6$ 型のセラミック超電導素材はき

わめて簡単に作ることができる。特にこれらはその出発材料として3Nまたは4Nの純度の酸化物または炭酸化物を用い、これをボールミルを用いて微粉末に粉碎し、混合する。すると、化学量論的に $(A_{1-x}Bx)yCuO_z \cdot (A_{1-x'}B'x')y'CuO_{z'}$ の $x, y, z, x', y', z'$ のそれぞれの値を任意に変更、制御することができる。

本発明においては、かかる超電導材料を作るのに特に高価な設備を用いなくともよいという他の特徴も有する。

以下に実施例に従い、本発明を記す。

#### 「実施例1」

本発明の実施例として、AとしてY、BとしてBa, B'としてCaを用いた。

出発材料はY化合物として酸化イットリウム( $Y_2O_3$ )、Ba化合物として $BaCO_3$ 、Ca化合物として $CaCO_3$ 、銅化合物としてCuOを用いた。これらは高純度化学工業株式会社より入手し、純度は99.95%またはそれ以上の微粉末を用い、 $x=0.15$ ,  $x'=0.17$ ,  $y=1.8$ ,  $y'=2.2$ となるべく選んだ。またB, B'で

あるBaおよびCaを1:1とした。

これらを十分乳鉢で混合しカプセルに封入し、 $3\text{ Kg/cm}^2$ の荷重を加えてタブレット化(大きさ $10\text{ mm} \times 3\text{ mm}$ )した。さらに酸化性雰囲気、例えば大気中で $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、例えば $700^\circ\text{C}$ で8時間加熱酸化をした。この工程を仮焼成とした。

次にこれを粉砕し、乳鉢で混合した。そしてその粉末の平均粉半径が $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下の大きさとなるようにした。

さらにこれをカプセルに封入し $5\text{ Kg/cm}^2$ の圧力でタブレットに加圧して成型した。

次に $500 \sim 1000^\circ\text{C}$ 、例えば $900^\circ\text{C}$ の酸化物雰囲気、例えば大気中で酸化して、本焼成を $10 \sim 50$ 時間、例えば15時間行った。

このタブレットはペルブスカイド構造が主として観察されるが、 $\text{K}_2\text{NiF}_6$ 型構造も同時に観察された。

次にこの試料を酸素を少なくさせた $\text{O}_2\text{-Ar}$ 中で加熱( $600 \sim 1100^\circ\text{C}$ 、 $3 \sim 30$ 時間、例えば $800^\circ\text{C}$ で、20時間)して、還元させた。すると $\text{K}_2\text{NiF}_6$ 型の構造

ントノイドを酸化物または炭酸化物とし、それらを出発材料として用いて複合材料セラミックスとしても有効である。特にこれらより選ばれた材料を $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_y\text{CuO}_z \cdot (\text{A}_{1-x}\text{B}'_x)_y\text{CuO}_z$ で示される一般式の $\text{B}, \text{B}'$ の一部に加えることはTcをさらに $5 \sim 10\text{ K}$ も向上させ得る効果があった。

本発明はその他の材料であるBとして、 $\text{Mg}, \text{Be}$ を用い得る。その概要は実施例1と概略同様である。

#### 「効果」

本発明により、これまでまったく不可能とされていたセラミック超電導体を作ることができるようになった。

本発明において仮焼成をした後に微粉末化する工程により、初期状態でのそれぞれの出発材料の化合物を到達材料、即ち $(\text{A}_{1-x}\text{B}_x)_y\text{CuO}_z \cdot (\text{A}_{1-x}\text{B}'_x)_y\text{CuO}_z$ で示される材料を含む化合物とするものである。

さらにこの到達材料の化合物における分子構造内で銅の層構造をよりさせやすくするため、原子

がより顕著に観察されるようになった。

この試料を用いて固有抵抗と温度との関係を調べた。すると最高温度が得られたものとしてのTcオンセットとして $84\text{ K}$ 、Tcoとして $64\text{ K}$ を観察することができた。

#### 「実施例2」

この実施例として、AとしてGdの酸化物を混合した。BとしてBa、B'としてSrを用い $y:y'=1:1$ とした。出発材料は酸化ガドリウムおよび酸化イットリウム、Baとして $\text{BaCO}_3$ 、Srとして $\text{Sr}_2\text{O}_3$ 、また銅化合物として $\text{CuO}$ を用いた。その他は実施例1と同様である。

Tcオンセットとして $79\text{ K}$ 、Tcoとして $61\text{ K}$ を得ることができた。

#### 「実施例3」

実施例1において、B、B'としてBa、Srに加えA''として $\text{CaCO}_3$ を $20 \sim 30\%$ 加えた。するとTcオンセットをさらに $3 \sim 5\text{ K}$ も向上させることができた。

本発明において、イットリウム族(Y, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Sc)の元素およびその他のラ

周期律表におけるIIa、IIIaの元素を複数個混合させた。かくして最終完成化合物中に、ボイド等の空穴の存在をより除去することができ、ひいてはTcオンセット、Tcoをより高温化できるものと推定される。

また本発明の分子式で示される超電導セラミックスはその超電導の推定メカニズムとして、銅の酸化物が構造において層構造を有し、その層構造も一分子内で一層または2層構成を有し、その層内をキャリアが超電導をしているものと推定される。

本発明の実施例は、タブレットにしたものである。しかしタブレットにするのではなく、仮焼成または本焼成の後の粉末を溶媒にとかし、基板等にその溶液をコーティングをし、これを酸化性雰囲気で焼成し、さらにその後還元性雰囲気で大焼成をすることによって、薄膜の超電導セラミックスとすることも可能である。

本発明により超電導体を容易に低価格で作ることができるようになった。

本発明は他の分子式で示される  $(A_{1-x}B_x)y'CuOz$   
 $y' = 2.6 \sim 4.4, z' = 4.0 \sim 8.0$  と同等であることは  
いうまでもない。

特許出願人

株式会社半導体エネルギー研究所

代表者 山 崎 舜 平

